

Estudo da qualidade de amostras comerciais de óleos essenciais de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.)¹

Atti-Santos, A.C.*²; Agostini, F.¹; Pansera, M.R.¹; Rossato, M.^{2,3}; Atti Serafini, L.^{2,4}

¹Instituto de Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, 95001-970, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil; ² Departamento de Ciências Exatas e da Natureza, Campus da Região dos Vinhedos; ³ Departamento de Física e Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia.

RESUMO: O óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) é bastante utilizado na indústria por suas importantes propriedades. Visando a caracterização de amostras de óleos essenciais comerciais, foram testados parâmetros químicos (composição química percentual) e físico-químicos (índice de refração, desvio da rotação óptica, densidade, viscosidade, resíduo de evaporação, solubilidade no etanol e ponto de ebulição) de forma a identificar a qualidade e pureza de algumas amostras quando comparadas a uma amostra de óleo essencial da mesma espécie, porém de procedência conhecida. Os resultados obtidos demonstraram que algumas amostras comerciais apresentaram adulterações, evidenciadas principalmente pelos desvios obtidos em termos de composição química, viscosidade e resíduo de evaporação.

Palavras-chave: *Rosmarinus officinalis*, óleo essencial, composição química, propriedades físico-químicas, plantas medicinais.

ABSTRACT: Quality control of commercial essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). Due to its important properties, rosemary (*Rosmarinus officinalis*) essential oil is commonly used in industry. Aiming to the characterization of commercial samples, chemical parameters (chemical composition) as well as physico-chemical parameters (boiling range, residue on evaporation, solubility in ethanol, specific gravity, viscosity, refraction index, optical rotation) were determined. This enabled the identification and the determination of purity and quality of commercial samples when compared to a standard sample from a known origin. The results could be used to identify adulterated samples, using basically the parameters for chemical composition, residue on evaporation, and viscosity.

Key words: *Rosmarinus officinalis*, essential oil, chemical composition, physico-chemical properties

INTRODUÇÃO

A espécie *Rosmarinus officinalis* L. pertencente à família Lamiaceae, apresenta em sua composição química óleo essencial rico em terpenos (pineno, canfero, cineol, borneol, cânfora, acetato de bornila e verbenona), além de saponinas, flavonóides, ácidos, nicotinamida, colina, pectina, taninos, rosmaricina e vitamina C (Guenther, 1972). A planta é utilizada por suas propriedades tônicas e excitantes, como estimulante do couro cabeludo e ainda como antiparasitário (Paris & Moyse, 1971). Também é utilizada para aromatização, como perfume ou fragrância. Possui atividades antioxidantes e preservativas, aumentando o interesse das indústrias farmacêuticas (Svoboda & Deans, 1992).

Estas propriedades estão diretamente

relacionadas à composição química do óleo essencial, fortemente influenciada pela origem geográfica da espécie (Dellacassa *et al.*, 1999), fatores genéticos e circundantes, idade e parte da planta utilizada, tempo de cultivo e procedimento de isolamento (Tewari & Virmani, 1987) originando quimiotipos (QT), como por exemplo o QT cânfora (30%), o QT cineol (1,8-cineol 40 – 55%) e o QT verbenona (verbenona 15 – 40% e a-pineno 15 – 35%) (Price & Price, 1999).

A essência destilada das flores, folhas e ramos de *Rosmarinus officinalis* caracteriza-se por ser um líquido incolor ou amarelado com cheiro próprio, canforado, mas lembrando o do cineol, sendo definida pelos seus índices físicos e químicos, bem como pelo seu aroma agradável (Costa, 1994a). É importante reconhecer que, independente da aplicação do óleo essencial, a qualidade do produto é de extrema importância (Price & Price, 1999). A maior parte dos óleos essenciais disponíveis no

Recebido para publicação em 25/02/03
Aceito para publicação em 04/08/03.

mercado é de baixa qualidade devido a dois motivos principais: o primeiro refere-se às variações na composição química do óleo dependendo da variedade, época de colheita, entre outros fatores já mencionados; o segundo refere-se à possibilidade de reconstituir um óleo essencial a partir do conhecimento dos seus constituintes químicos. Essas reconstituições sintéticas são usadas principalmente nas indústrias de alimentos e cosméticos, e, também em farmácias e perfumarias (Lavabre, 1992).

Alguns métodos físico-químicos gerais são utilizados na caracterização de óleos essenciais, com o objetivo de definir índices de pureza e qualidade (Costa, 1994b). Tais métodos físico-químicos não dão uma idéia da composição química específica da essência, mas permitem estabelecer os limites máximos e mínimos para cada tipo de matéria prima, permitindo identificá-la e estabelecer sua qualidade. Muitas dessas determinações permitem reconhecer de forma simples e rápida uma falsificação, ou a baixa qualidade de um produto, sendo desnecessários outros dados confirmatórios (Atti-Serafini *et al.*, 2001).

Em vista da possibilidade de avaliar a qualidade de um óleo essencial pelas suas propriedades físicas e químicas, este trabalho teve por objetivo a determinação da composição química de sete amostras comerciais e uma amostra de procedência conhecida do óleo essencial de alecrim, bem como a determinação de alguns parâmetros físicos destas mesmas amostras, tais como ponto de ebulição, índice de refração, desvio da rotação óptica, viscosidade, densidade, resíduo de evaporação e solubilidade em etanol diluído.

MATERIAL E MÉTODO

Neste estudo foram utilizadas sete amostras comerciais de óleo essencial de alecrim, e uma amostra de óleo essencial oriundo de mudas produzidas no Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul (INBI/UCS) e cultivadas no campo experimental de Campestre da Serra-RS. A espécie *R. officinalis* foi identificada pelo botânico R. Wasum do Herbário do Museu de Ciências Naturais da Universidade de Caxias do Sul e uma excicata foi depositada no herbário sobre o número HUCS 8389. O processo de extração utilizado para esta última amostra foi o arraste a vapor em usina piloto com capacidade para processar 300Kg de material vegetal por batelada (INBI/UCS).

As análises químicas quantitativas foram realizadas num cromatógrafo gasoso Hewlett Packard Série 6890, equipado com um processador de dados HP-Chemstation, utilizando-se uma coluna HP-Innowax (30 m x 320 mm d.i.) 0,50 mm espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA), temperatura

da coluna, 40°C (8 min) para 180°C a 3°C/min, 180-230°C a 20°C/min, 230°C (20 min); temperatura de injetor 250°C; split ratio 1:50, temperatura do detector (FID) 250°C; gás de arraste H₂ (34Kpa), volume injetado 1mL diluído em hexano (1:10).

Para identificação dos componentes químicos foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a detector seletivo de massas Hewlett Packard 6890/MSD5973, equipado com software HP Chemstation e biblioteca Wiley 275 de espectros. Foi usada uma coluna capilar de sílica fundida HP-Innowax (30 m x 250 mm) 0,50 mm espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). O programa de temperatura utilizado foi o mesmo usado no GC: interface 280°C; split ratio 1:100; gás de arraste He (56 Kpa); razão de fluxo: 1,0 mL/min.; energia de ionização 70 eV; volume injetado 0,5 mL diluído em hexano (1:10).

As análises físico-químicas compreenderam densidade, realizada em Densímetro Anton Paar Modelo DMA23_N; viscosidade, realizada em Viscosímetro Brookfield Modelo DV-II; rotação óptica em Polarímetro CETI Modelo Polaris, sendo que, para esta análise foi preparada uma solução 4%(p/p) de óleo diluído em clorofórmio; índice de refração, que foi realizado em Refratômetro Abbe de bancada CETI Modelo Quartz; ponto de ebulição, através do Método Siwoloboff; solubilidade em etanol diluído; e resíduo de evaporação. As análises químicas e físico-químicas foram realizadas em triplicata.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Pela comparação da composição química das amostras 1 a 7 com a amostra de procedência conhecida (INBI/UCS) (Dellacassa *et al.*, 1999), observam-se algumas alterações em relação às amostras 4, 5 e 7, possivelmente pela adição de outras substâncias, como por exemplo óleos minerais (Tabela 1). Estas alterações podem ser evidenciadas pela elevada concentração de compostos não identificados por GC/MS presentes nas amostras. Ainda em relação à composição química, das amostras testadas, as amostras 1, 3 e 6 podem ser classificadas como pertencentes ao QT cineol, apresentando o componente 1,8-cineol como majoritário. A amostra 2 apresenta composição majoritária semelhante à amostra INBI/UCS, ambas pertencentes a um quimiotipo diferenciado das demais, identificado como QT pineno-cineol.

Em relação à composição química das amostras como um todo, observa-se que as Amostras 1 e 3 podem ser consideradas de boa qualidade, pois seus índices físico-químicos apresentaram-se semelhantes à amostra INBI/UCS, a qual não recebeu adição de solventes ou óleos minerais, sendo também bem conservada de forma a não causar adulterações

nos seus constituintes químicos originais.

Os resultados obtidos para os índices físico-químicos das amostras podem ser observados na Tabela 2. O índice de refração é dependente do conteúdo total de monoterpenos e seus derivados oxigenados (Tewari & Virmani, 1987) e relaciona-se ao reconhecimento de falsificações (Costa^a, 1994). Para as amostras estudadas, observou-se um pequeno desvio no valor para as amostras 4, 5 e 7, justamente as que apresentaram uma possível adição de adulterantes (Tabela 1).

O desvio polarimétrico depende da rotação

óptica dos compostos majoritários do óleo essencial (Tewari & Virmani, 1987) como é o caso do α -pineno e 1,8-cineol para a amostra INBI/UCS, sendo também considerado como identificador de fraudes (Dellacassa *et al.*, 1999). Para as amostras avaliadas (Tabela 2) os resultados mantiveram-se entre $+11,92^\circ$ e $+14,56^\circ$. Por outro lado, as amostras 4 e 5 apresentaram os maiores desvios, tanto pela presença de substâncias desconhecidas como pela ausência dos compostos α -pineno e 1,8-cineol, compostos majoritários presentes no restante das amostras testadas.

TABELA 1 – Composição química percentual relativa da fração volátil de diferentes amostras de óleo essencial de *Rosmarinus officinalis* (médias de 3 repetições)

Compostos	Amostra INBI/UCS	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7
α -pineno	44,55	16,68	29,81	11,83	-	-	0,44	8,36
Canfeno	5,17	8,20	11,25	4,11	-	-	-	3,55
β -pineno	2,70	6,40	-	6,96	-	-	0,27	0,90
Sabineno	0,74	1,08	-	-	-	-	-	-
Mirceno	1,39	1,57	-	0,90	-	-	-	0,77
α -felandreno	0,50	-	-	-	-	-	-	-
Limoneno	3,41	5,42	5,57	2,74	-	0,38	-	1,84
1,8-cineol	17,40	32,25	25,48	43,14	1,13	6,22	38,46	8,23
γ -Terpineno	1,11	-	-	-	-	-	-	-
<i>p</i> -cimeno	0,99	2,70	-	2,74	-	0,17	1,04	0,30
α -Terpinoleno	0,92	-	-	-	-	-	-	-
Crisantenona	0,65	-	-	-	-	-	-	-
Cânfora	2,13	13,02	15,49	10,68	1,02	3,50	14,51	5,15
Linalol	2,02	1,22	-	0,68	-	-	-	0,52
Acetato de bornilo	1,39	1,97	-	1,73	1,93	7,12	33,53	0,97
β -cariofileno	2,80	1,41	-	2,94	-	-	-	0,35
Terpinen-4-ol	0,75	-	-	-	-	-	-	-
Verbenona	3,83	-	-	-	-	-	-	-
Borneol	2,97	5,19	-	6,42	0,73	0,73	3,53	1,16
Geraniol	2,68	-	-	-	-	-	-	-
Compostos não identificados	5,90	0,92	12,39	4,21	95,19	81,48	6,89	66,90

Valores baixos de densidade relacionam-se a elevadas concentrações de monoterpenos presentes na amostra (Tewari & Virmani, 1987; Costa^a, 1994). Para os ensaios realizados (Tabela 2) foram observados valores bastante próximos ao padrão (INBI/UCS) nas amostras 1, 2 e 3; por outro lado, as amostras 4, 5 e 6 apresentaram valores próximos a unidade, indicando a presença de outros compostos de natureza não terpênica.

Apesar da literatura não citar a viscosidade como índice característico para óleos essenciais, observamos valores bastante distintos para este parâmetro para as amostras 2, 4 e 5, quando comparadas à amostra INBI/UCS (Tabela 2). Para a amostra padrão, foram utilizadas 60RPM obtendo-se 4.756cP e para as amostras citadas anteriormente foi necessária uma menor rotação (6 a 12 RPM),

indicando a provável adição de algum tipo de óleo mineral nas amostras. É importante comentar que este teste não foi realizado para as amostras 1, 3 e 7 devido à quantidade elevada de amostra requerida para leitura no viscosímetro.

O resíduo de evaporação relaciona-se com o estado de conservação da amostra (Costa, 1994a). Ainda na Tabela 2 podemos observar um importante resultado obtido para a amostra 2, onde 89% da amostra total constitui-se de compostos fixos, levando a concluir que esta amostra contém adição de outros compostos ou foi mal conservada, ocasionando alterações nos seus componentes.

A solubilidade em etanol está inversamente relacionada à quantidade total de hidrocarbonetos (Tewari & Virmani, 1987) sendo também utilizada na pesquisa de falsificações e avaliação do estado de

TABELA 2 – Parâmetros físicos obtidos para amostras comerciais de *Rosmarinus officinalis* (médias de 3 repetições)

Parâmetros	Amostra INBI/UCS	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7
Índice de refração a 21°C	1,4655	1,4689	1,4736	1,4667	1,4417	1,4472	1,4617	1,4414
Desvio da rotação óptica (°)	12,40	12,82	13,81	14,29	12,55	11,92	14,56	13,61
Densidade (g/cm ³)	0,8976	0,9058	0,9201	0,9156	1,0145	0,9963	0,9542	0,9110
Viscosidade (cP)	4756	*	108000	*	199000	81283	8658	*
Resíduo de evaporação (%)	0,84	1,46	89,00	1,43	0,06	0,05	0,06	0,25
Solubilidade em etanol 85% (v/v)	2	*	*	0,9	0,9	0,3	0,4	3,6
Ponto de ebulição (°C)	113	*	109	114	142	69	141	147

* Medida não realizada

conservação do material (Costa, 1994a). Para o caso das amostras de óleo essencial de alecrim comerciais, foi utilizada uma graduação alcoólica 85%, com exceção da amostra 2, que tampouco solubilizou com álcool absoluto. As maiores diferenças foram observadas para as amostras 5 e 7, que necessitaram de 0,3 e 3,6 volumes para solubilizar, respectivamente (Tabela 2). É importante considerar que devido à insuficiência de material, a amostra 1 não teve sua solubilidade em etanol diluído avaliada.

O ponto de ebulição relaciona-se ao estado de pureza das amostras (Costa, 1994a), podendo-se observar pequenos desvios em relação à amostra padrão para a amostra 4, 5, 6 e 7. Este parâmetro não foi realizado para a amostra 1 devido à insuficiência de material para análise.

Considerando as amostras comerciais em termos dos seus parâmetros químicos e físico-químicos, observa-se uma grande variação dos dados em relação à amostra INBI/UCS, de procedência conhecida. Contudo, pode-se fazer uma distinção em relação às amostras 1 e 3 as quais apresentaram índices mais característicos para um óleo essencial de alecrim. Estes resultados evidenciam a importância do conhecimento das características químicas dos produtos comercializados, bem como da necessidade de certificação do produto final como forma de obtenção de produtos com qualidade assegurada.

AGRADECIMENTO

Pesquisa realizada com apoio da Universidade de Caxias do Sul e Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia-RS.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ATTI-SERAFINI, L.A., BARROS, N.M., AZEVEDO, J.L. **Biocologia**: avanços na agricultura e na agroindústria. Caxias do Sul: EDUCS, 2001. 168p.
- COSTA, A.F. **Farmacognosia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 5 ed. 1994a. v.1, 552p.
- COSTA, A.F. **Farmacognosia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 5 ed. 1994b. v.3, 123p.
- DELLACASSA, E., LORENZO, D., MOYNA, P. *et al.* *Rosmarinus officinalis* L. (Labiatae) essential oils from the South of Brazil and Uruguai. **Journal of Essential Oil Research**, v. 11, n.1, p.27-30, 1999.
- GUENTHER, E. **The essential oils**: individual essential oils of the plants families Rutaceae and Labiatae. Florida: Krieger Publishing Company Malabar, 1972. v.3, 696p.
- LAVABRE, M. **Aromaterapia**: a cura pelos óleos essenciais. Rio de Janeiro: Editora Record, 1992. 31p.
- PARIS, R.R., MOYSE, H. **Matière Médicale**. Paris: Masson, 1971. p.277-9.
- PRICE, S., PRICE, L. **Aromaterapy**: for health professionals. London: Churchill Livingstone, 2 ed. 1999. 391p.
- SVOBODA, K.P., DEANS, S.G. A study of the variability of rosemary and sage and their volatile oils on the British market: their antioxidative properties. **Flavour and Fragrance Journal**, v.7, p.81-7, 1992.
- TEWARI, R., VIRMANI, O.P. Chemistry of Rosemary Oil: A Review. **Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants**, v.9, n.4, p.185-97, 1987.